

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THOMSON

DELPHION

RESEARCH

PRODUCTS

INSIDE DELPHION

[Log Out](#) [My Files](#) [My Account](#) | [Products](#)
Search: [Quick/Number](#) [Boolean](#) [Advanced](#) [Derwent](#)[Help](#)

The Delphion Integrated View: INPADOC Record

Get Now: ☒ PDF | [More choices...](#)Tools: Add to Work File: [Create new Work File](#) View: Jump to: [Top](#)☐ Email this to a friendTitle: **JP51005380B4:**Country: **JP** JapanKind: **B4** Published Examined Patent Application (See also: [JP48054054A2](#))

Inventor: None

Assignee: None

Published / Filed: **1976-02-19** / 1971-11-12Application Number: **JP1971000090393**IPC Code: **C07C 87/64**; [C08F 120/54](#); [B01J 17/00](#);

ECLA Code: None

Priority Number: 1971-11-12 **JP1971000090393**

Family:

PDF	Publication	Pub. Date	Filed	Title
<input checked="" type="checkbox"/>	JP51005380B4	1976-02-19	1971-11-12	
1 family members shown above				

[High Resolution](#)

Other Abstract Info:

CHEMABS 080(14)071331W

[Nominate this for the Gallery...](#)

© 1997-2003 Thomson Delphion

[Research Subscriptions](#) | [Privacy Policy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact Us](#) | [Help](#)

THOMSON
★
DELPHION

RESEARCH**PRODUCTS****INSIDE DELPHION**
[Log Out](#) | [Work Files](#) | [Saved Searches](#) | [My Account](#) | [Products](#)
[Search: Quick/Number](#) | [Boolean](#) | [Advanced](#) | [Derwent](#)
[Help](#)

The Delphion Integrated View: INPADOC Record

 Get Now: ☒ PDF | [More choices...](#)

 Tools: Add to Work File: [Create new Work File](#)
View: Jump to: [Email this to a friend](#)
 ⓘ Title: **JP51005380A2: KAMISEIEKITAIYOKINO SEIZOHO**

 ⓘ Country: **JP Japan**

 ⓘ Kind: **A2 Document Laid open to Public inspection**

 ⓘ Inventor: **OOMORI KOICHIRO;
TAKEUCHI SEIICHI;**

 ⓘ Assignee: **OOMORI KOICHIRO**
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

 High
Resolution

 ⓘ Published / Filed: **1976-01-17 / 1974-07-03**

 ⓘ Application
Number: **JP1974000075435**

 ⓘ IPC Code: **B32B 27/10; B32B 15/08; B31B 1/62;**

 ⓘ ECLA Code: **None**

 ⓘ Priority Number: **1974-07-03 JP1974000075435**

ⓘ Family:

PDF	Publication	Pub. Date	Filed	Title
<input checked="" type="checkbox"/>	JP51005380A2	1976-01-17	1974-07-03	KAMISEIEKITAIYOKINO SEIZOHO
1 family members shown above				

 ⓘ Other Abstract
Info: **None**

[Nominate this for the Gallery...](#)


© 1997-2003 Thomson Delphion

[Research Subscriptions](#) | [Privacy Policy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact Us](#) | [Help](#)

⑤ Int. Cl²C 07 C 87/64//
C 08 F 120/54
B 01 J 17/00

⑥ 日本分類

16 D 7
26(3) C 193.11
99(5) A 3

⑨ 日本国特許庁

⑩ 特許出願公告

昭51-5380

特 許 公 報

④ 公告 昭和51年(1976)2月19日

庁内整理番号 6679-44

発明の数 1

(全 4 頁)

1

2

④ 連鎖重合性ペリレン誘導体の合成法

① 特 願 昭 4 6 - 9 0 3 9 3

② 出 願 昭 4 6 (1 9 7 1) 1 1 月 1 2 日

公 開 昭 4 8 - 5 4 0 5 4

③ 昭 4 8 (1 9 7 3) 7 月 3 0 日

⑦ 発 明 者 鴨川博美

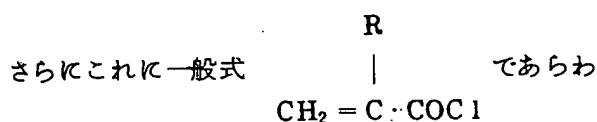
川崎市溝口 8 0 9

⑧ 出 願 人 工業技術院長

⑨ 指定代理人 鈴木三男

⑤ 特許請求の範囲

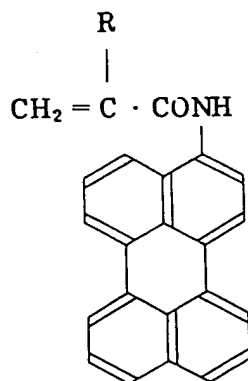
1 ペリレンをニトロ化して3-ニトロペリレンとし、これを還元して3-アミノペリレンに変え、



さらにこれに一般式

$$\text{CH}_2 = \text{C} \cdot \text{CONH}$$

であらわされる不飽和酸塩化物(式中のRはHまたはCH₃をあらわす)を反応させて、一般式



であらわされる化合物(式中のRは前記と同じ)

を得ることを特徴とする。連鎖重合性ペリレン誘導体の合成法。

発明の詳細な説明

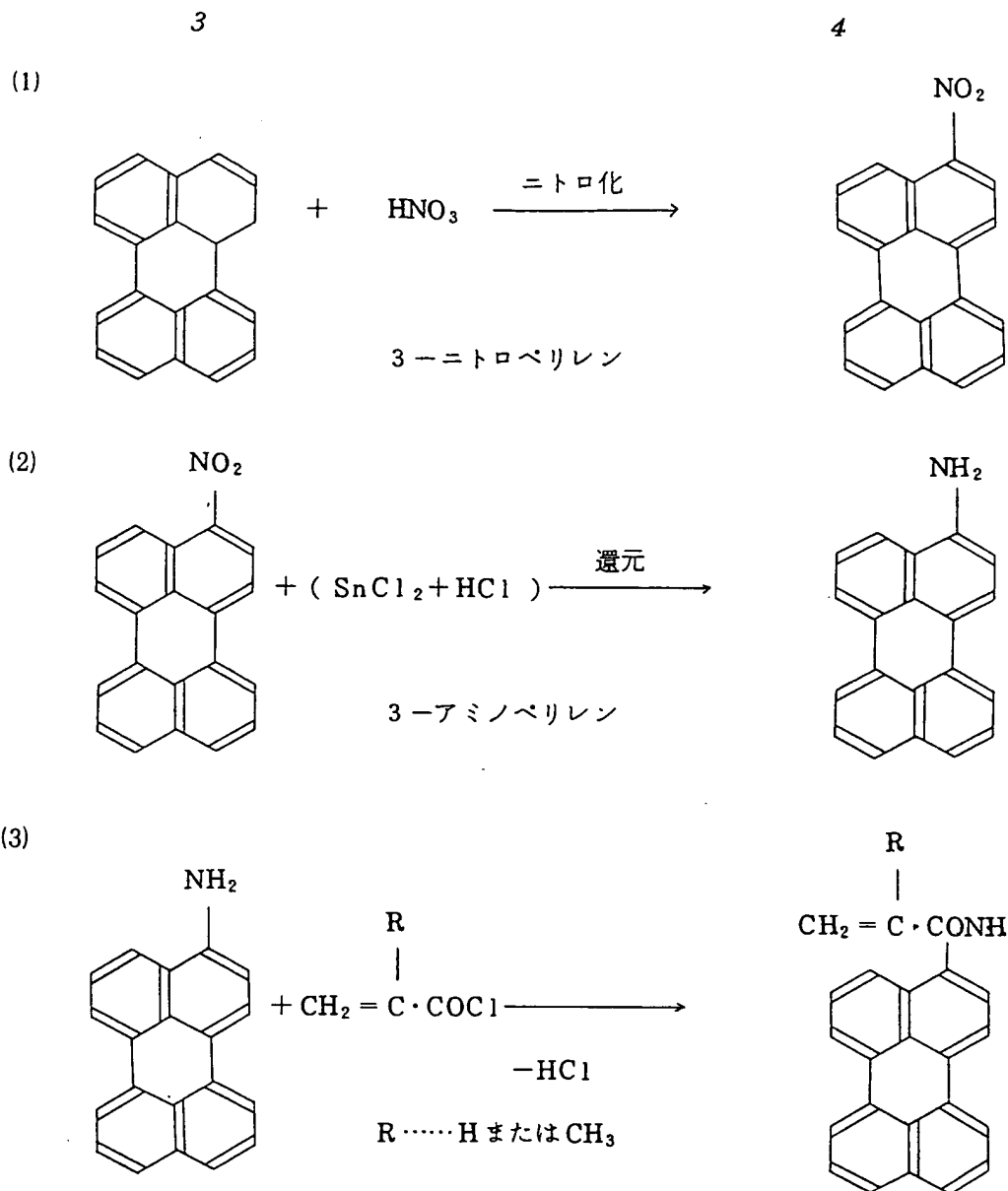
本発明は連鎖重合性2重結合をアクリルアミド基またはメタクリルアミド基の形で含むペリレン誘導体の合成方法に関するものである。

芳香族多環縮合化合物が優れた半導体特性を示すことは広く知られており、特にその電荷移動錯体形成能に関しては詳細な研究がなされている。

10 このような多環縮合単位を分子内に含む高分子を合成すれば、その成膜性、機械的強度がいちちるしく向上することは勿論、半導体特性自体もその高分子特性により向上することが期待され、すでにアントラセン(ベンゼン核3ヶ縮合)、ピレン(4ヶ縮合)については多くの研究が行なわれているが、より電氣的性質の優れたペリレン(5ヶ縮合)については、現在までの所このような研究はきわめて少い。

本発明者は先にペリレンのアセチル化とこれに20 続く還元、さらにアクリル酸エステル化により連鎖重合性2重結合を持つペリレン誘導体を製造したが(特願昭43-46867(特公昭46-21864号)、この場合生成ポリマーの溶解性は優れているが、低重合度であり、機械的性質に25 問題があつた。

本発明者はより強力なラジカル連鎖重合性を持つアクリルアミド基またはメタクリルアミド基を含むペリレン誘導体の合成を企図して種々検討した結果、市販ペリレンより出発して以下の3段階30 により、所期の連鎖重合性ペリレン誘導体が具合良く合成され得ることを見出した。



このうち、(1)および(2)反応の生成物 3-ニトロペリレンおよび 3-アミノペリレンは既知の化合物であるが、(3)反応の生成物、すなわち所期のモノマー・3-アクリルアミドペリレンおよび 3-メタクリルアミドペリレンは新規化合物である。

(1)はペリレンのニトロ化による 3-ニトロペリレンの合成であり既知の方法を使用し得るが、35 ペリレンのニトロ化はきわめて起り易く、モノニトロ化合物を得るためには触媒として無水酢酸を使用しかつはゞ当量の硝酸を反応させることが得策である。(2)は常法による芳香族ニトロ化合物の芳香族アミンへの還元であり、種々の方法を使用し得るが、種々検討した結果、塩化第 1 錫と塩酸の組合せが容易かつ高収率 (90%以上) で 3-アミノペリレンを与えることを見出した。しかしながら、必ずしもこれに固執するものではない。

(3)はアミノ基と酸塩化物の反応による酸アミドの合成であり、反応は、モノマーの重合を防止するために、氷冷下にはゞ当量のトリエチルアミン、ベリジン等の活性水素を持たない有機塩基を発生塩化水素の受容体として使用することが収率向上の上から望ましい。反応の溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、クロロホルム、塩化メチレン、塩化エチレン等の塩素化炭化水素、その他反応に対し不活性な溶媒を使用し得る。

なお、この場合、(2)の生成物溶液より特に 3-アミノペリレンを結晶として遊離せずに、溶液の精製後、直ちに(3)反応のための酸塩化物を添加すれば、3-アミノペリレンの空気酸化による不純化と収率の低下を防止し得ることも見出された。

(2)および(3)反応では、過剰の試薬の使用により

5

ベリレン誘導体に関しは、定量的に反応を行ない得るが、(1)反応のみ、モノニトロ置換体を得るために、50%程度の収率に甘んじねばならない。しかしながら、この場合、未反応のベリレンの回収は容易である。

このようにして合成された3-アクリルアミドベリレンおよび3-メタクリルアミドベリレンは α ・ α' -アゾビスイソブチロニトリルのような典型的フリーラジカル開始剤により容易に重合して成膜性の優れたポリマーを与え、かつ生成ポリマーはベリレンの電気的性質を維持した。

実施例 1

ベリレン2gをクロロホルム500mlに加熱溶解し、氷水冷却下に液温を約10℃に保ち、攪拌下にこれに硝酸(比重 1.42)0.4mlの無水酢酸20ml中の溶液を滴下した。滴下終了後室温で24時間放置し、生成赤色液に温水50mlを加え、激しく攪拌して無水酢酸を加水分解した。ついで過剰の重曹水溶液と炭酸ガスの発生が止むまで攪拌し、クロロホルム層を無水炭酸カリで脱水後、減圧下にクロロホルムを留去し、残渣をベンゼンに溶解、赤色液を20×4cmのアルミナカラムに注入してクロマトグラフィーを行なった。

最初未反応の黄色ベリレンをベンゼン-石油エーテル(1:1容積比)で流出させ、ついで赤色物をベンゼン-エーテル(4:1容積比)で流出させ、これを減圧乾固後ベンゼンより再結晶を行って3-ニトロベリレンの褐赤色結晶1.2gを得た。融点、208°(文献値210-211°)。

つぎに、この3-ニトロベリレン200mgをエタノール400mlに加熱溶解し(赤色液)、塩化第1錫2gを加熱溶解して還流し、さらに濃塩酸2mlを加えて3時間還流を続け、その後1夜放冷した。ついで、生成黄色液よりエタノールを減圧下に留去し、クロロホルム100mlと5%苛性ソーダ水溶液100mlの混合物で抽出し、クロロホルム層を2度各100mlの水洗い、無水芒硝上で脱水して3-アミノベリレンを含む黄色液を得た。

つぎに、この3-アミノベリレン溶液を氷冷し、これに攪拌下にアクリル酸クロライド1mlを滴下し、さらにトリエチルアミン2mlを滴下し、そのまゝ1時間攪拌を続け、ついで常温で2時間攪拌を続けた。生成黄色液を苛性ソーダ水で抽出後、2度水洗し、無水芒硝上で脱水し、減圧下にクロロホルムを留去し、残渣をベンゼンに溶解、赤色液を20×4cmのアルミナカラムに注入してクロマトグラフィーを行なった。

6

以下でクロロホルムを除去した。生成物をベンゼン-石油エーテルより再結晶して黄色結晶150mgを得た。融点、212-214°

元素分析-理論値($C_{23}H_{15}NO$):

C, 85.95; H, 4.67;

N, 4.36

実測値 C, 85.55; H, 5.02;

N, 4.08

KBr 法による赤外吸収スペクトルは1660 cm^{-1} にアミドI帯、1540 cm^{-1} にアミドII帯を示し、化合物中の第2級アミド基の存在を指示し、所期のモノマー、3-アクリルアミドベリレンが得られたことを示した。

このモノマー0.4g、ジメチルホルムアミド40.004gを封管に入れ、無酸素下に80℃で72時間重合を行なうと粘稠重合体液を生じ、これより黄色フィルムが得られた。ジメチルホルムアミド中の極限粘度=0.31dl/g(20°)。

実施例 2

ベリレン1gを無水酢酸1.5lに溶解し、これに15℃で硝酸(比重、1.5)0.2mlの無水酢酸20ml中の溶液を攪拌下に滴下した。24時間後、無水酢酸を過剰の水で加水分解し、生成物をクロロホルム500mlで抽出した。生成物を重曹水溶液で洗浄し、これよりクロロホルムを減圧留去した。残渣を実施例1同様ベンゼン溶液としてクロマトグラフィーにかけベンゼンより再結晶して3-ニトロベリレンを得た。

つぎにこの3-ニトロベリレン0.5gをエタノール500mlに加熱溶解し、抱水ヒドラジン1mlと5%パラジウム-活性炭50mgを加えて還流した。10分後、黄色液を濾過し、アルコールを留去した。残渣をベンゼンより再結晶して3-アミノベリレン0.3gを得た。黄褐色結晶。融点、215-220°(分解)(文献値、220-230°)。

つぎにこの3-アミノベリレン0.25gをベンゼン50mlに溶解し、氷水冷却下に攪拌しながらメタクリル酸クロライド1mlを滴下し、さらにトリエチルアミン2mlを滴下し、攪拌を1時間続けた。ついで室温で2時間攪拌後、苛性ソーダ水溶液で洗浄し、無水芒硝で脱水後、ベンゼン-石油エーテルより再結晶し、黄色結晶を得た。

7

8

-198°

元素分析 理論値 ($C_{24}H_{17}NO$):

C, 85.97; H, 5.07;

N, 4.18

実測値 C, 85.30; H, 5.01;

N, 4.52

KBr 法による赤外吸収スペクトルは1670 cm^{-1} にアミドⅠ帯、1530 cm^{-1} にアミドⅡ帯を有し、所期の3-メタクリルアミドペリレンが得られたことを示した。このモノマーも3-アク

5 リルアミドペリレン同様の重合性を示した。